

## End of Result Set

☐  

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Apr 21, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-292401  
DERWENT-WEEK: 199826  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic electroluminescent device - comprising organic electroluminescent layer made of terylene derivative between anode and cathode

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
SONY CORP	SONY

PRIORITY-DATA: 1996JP-0259697 (September 30, 1996)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 10102051 A</u>	April 21, 1998		009	C09K011/06

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10102051A	September 30, 1996	1996JP-0259697	

INT-CL (IPC): C09 K 11/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10102051A  
BASIC-ABSTRACT:

Organic electroluminescent device comprises an organic electroluminescent layer contg. an organic electroluminescent material between an anode and a cathode. The organic electroluminescent material contains a terylene derivative of Formula (1) (where, R = H, alkyl, alkoxy, halogen, phenyl, substituted phenyl). Also claimed are: (a) an organic electroluminescent device comprising an organic electroluminescent layer comprising a hole transporting layer, a luminescent layer and an electron transporting layer laminated and a cathode laminated on an anode; (b) an organic electroluminescent device comprising an organic electroluminescent layer comprising a hole transporting layer and an electron transporting layer, and a cathode laminated on an anode.

USE - Used in a flat panel display

ADVANTAGE - The terylene derivative used in the electroluminescent device exhibits stable and bright red luminescence and a high film formability by vacuum deposition.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT LAYER  
MADE DERIVATIVE ANODE CATHODE

DERWENT-CLASS: E14 L03

CPI-CODES: E08-A; L03-C04A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code

Preferably the QT is of formula (I), where R1-R4 = H, alkyl, alkoxy or (substituted) phenyl. The luminescent zone is a hole-transport or electron-transport layer of an organic compound containing the QT, or the electron-transport layer may serve as a luminescent layer and contain the QT, or the hole-transport and electron-transport layers of organic compounds may hold between them a luminescent layer of organic compound containing the QT.

USE - In a self-luminous flat display using an organic thin film as the luminescent layer, e.g. a computer monitor or a television screen.

ADVANTAGE - The device emits red light with high colour purity and a stable, high luminance.

ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 851715B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

An electroluminescent device having a cathode, an anode and, between the electrodes, an organic layer containing a luminescent zone, contains quaterrylene (QT) or a derivative in the luminescent zone as the luminescent material.

Also claimed is a self-luminous display emitting the 3 primary colours red, green and blue, such that light is emitted from a device as above.

Preferably the QT is of formula (I), where R1-R4 = H, alkyl, alkoxy or (substituted) phenyl. The luminescent zone is a hole-transport or electron-transport layer of an organic compound containing the QT, or the electron-transport layer may serve as a luminescent layer and contain the QT, or the hole-transport and electron-transport layers of organic compounds may hold between them a luminescent layer of organic compound containing the QT.

USE - In a self-luminous flat display using an organic thin film as the luminescent layer, e.g. a computer monitor or a television screen.

ADVANTAGE - The device emits red light with high colour purity and a stable, high luminance.

US 5858564A

An electroluminescent device having a cathode, an anode and, between the electrodes, an organic layer containing a luminescent zone, contains quaterrylene (QT) or a derivative in the luminescent zone as the luminescent material.

Also claimed is a self-luminous display emitting the 3 primary colours red, green and blue, such that light is emitted from a device as above.

Preferably the QT is of formula (I), where R1-R4 = H, alkyl, alkoxy or (substituted) phenyl. The luminescent zone is a hole-transport or electron-transport layer of an organic compound containing the QT, or the electron-transport layer may serve as a luminescent layer and contain the QT, or the hole-transport and electron-transport layers of organic compounds may hold between them a luminescent layer of organic compound containing the QT.

USE - In a self-luminous flat display using an organic thin film as the luminescent layer, e.g. a computer monitor or a television screen.

ADVANTAGE - The device emits red light with high colour purity and a stable, high luminance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/13

TITLE-TERMS: ORGANO ELECTROLUMINESCENT DEVICE EMIT RED LIGHT COMPRISE ELECTRODE ORGANIC LAYER CONTAIN LUMINESCENT ZONE CONTAIN DERIVATIVE

DERWENT-CLASS: E14 L03 U11 U14 X26

CPI-CODES: E08-A; L03-C04; L03-G05; N02-A; N02-F; N05-B;

EPI-CODES: U11-A15; U14-J; X26-J;

CHEMICAL-CODES:

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-102051

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-259697

(22)出願日 平成8年(1996)9月30日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 田村 眞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

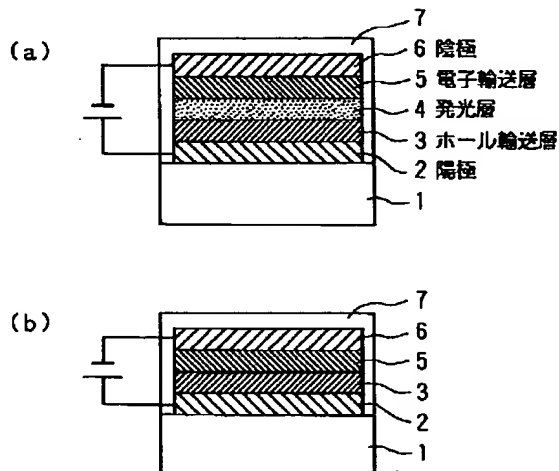
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 安定な赤色発光を可能とする、有機EL素子等の有機電界発光素子を提供する。

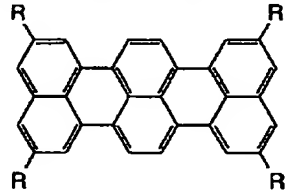
【解決手段】 発光材料として、特定構造のテリレン誘導体化合物を採用する。テリレン誘導体化合物は、ホール輸送層、発光層および電子輸送層のいずれに採用してもよい。

【効果】 テリレン誘導体化合物は高温で安定な化合物であり、輝度の高い安定な赤色発光が得られる。また真空蒸着等による成膜性もよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極との間に、有機電界発光材料を含む有機電界発光層を挟持した構造を有する有機電界発光素子において、前記有機電界発光材料は、テリレン誘導体化合物を含む\*



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基および置換フェニル基を表し、互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項3】 陽極上に、ホール輸送層、発光層および電子輸送層が、この順に積層された有機電界発光層と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 陽極上に、ホール輸送層および電子輸送層が、この順に積層された有機電界発光層と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記有機電界発光素子は、エレクトロルミネセンス素子であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項記載の光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電流の注入により発光する有機電界発光材料をその構成要素として含む有機電界発光素子に関し、さらに詳しくは、赤色発光の有機電界発光材料に特徴を有する有機電界発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、コンピュータやテレビジョン等の情報通信端末機器の画像表示用ディスプレイとしてはブラウン管が最も普及しており、これは輝度が高く色再現性が良い特長を有する反面、嵩高で重く、消費電力が大きい問題点を有する。このため、軽量薄型で高効率のフラットパネルディスプレイへの要望が大きい。現在最も多用されているフラットパネルディスプレイはアクティブマトリクス駆動方式の液晶ディスプレイであるが、視野角が狭い点、自発光でないためバックライトを使用する場合にはこのバックライトの消費電力が大きい点、今後実用化が期待される高精細度かつ高速のビデオ信号に対して十分な応答性を有さない点、そして大画面サイズのディスプレイを製造する場合の均一性やコスト※50

\*ことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 前記テリレン誘導体化合物は、下記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【化1】

(1)

※高等の問題点がある。液晶ディスプレイに替わるフラットパネルディスプレイの候補として発光ダイオードの可能性もあるが、大面積の単一基板上への発光ダイオードマトリクスの製造は困難であり、ブラウン管に置き替わる低コストのディスプレイとなるには至っていない。

【0003】これらの諸問題を解決する可能性を有するフラットパネルディスプレイとして、最近有機電界発光素子が注目されている。これは、自発光で応答速度が大きく、視野角依存性がない長所を有する。

【0004】有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、透光性の陽極と金属陰極との間に、有機電界発光材料を含む有機電界発光層を挟み込んだものである。C.W. Tang, S. A. VanSlykeは、有機電界発光層をホール輸送層と電子輸送層との2層構成とし、陽極および陰極から有機電界発光層に注入されるホールと電子が再結合する際に発光するシングルヘテロ型の素子構造を最初に報告した(Appl. Phys. Lett., 51(12), 913-915 (Sept. 1987))。この素子構造はホール輸送層または電子輸送層のいずれかが発光層を兼ねているものである。発光は、発光材料の基底状態と励起状態のエネルギーギャップに対応した波長帯で起る。このように有機電界発光層を2層構造としたことで、駆動電圧の大幅な削減、発光効率の向上が図られ、これ以来、全固体型のフラットパネルディスプレイ等への応用を目指した研究が進められている。高発光効率を得るための発光材料としては、亜鉛鉛体やアルミニウム鉛体等、種々の金属鉛体が現在までに提案されている。

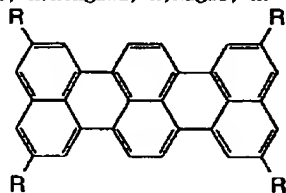
【0005】素子構造としてはその後、C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saitoによりホール輸送層、発光層および電子輸送層の3層からなるダブルヘテロ構造とした例が Jpn. J. Appl. Phys. 27-2, L269-L271 (1988)に報告された。さらに、電子輸送層に発光材料を含ませ、発光層を兼ねる電子輸送層とホール輸送層との2層構造が、C.W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chenにより、J. Appl. Phys. 65-9, 3610-3616 (1989)に報告された。これらの報告により、低電圧で高輝度発光の可能性が検証され、有機電界発光素子の研究開発は近年極めて活発におこなわれている。

【0006】しかしながら、有機EL素子の実用化に向

けては、解決すべき問題がいくつか残されている。その中の一つがマルチカラーあるいはフルカラーのフラットパネルディスプレイを実現するための、優れた赤色発光材料の開発である。これまでに報告されている赤色発光材料としては、赤色蛍光性の有機色素およびユーロピウム金属錯体等がある。

【0007】これらのうち蛍光性有機色素に関しては、C.W.Tang, S.A.VanSlyke, C.H.Chenは先述した1989年の報告において、4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-diaminostyryl)-4H-pyran を電子輸送層中に含ませて使用している。またJ.Kido, M.Miura, K.Nagaiは、Science 267, 1332-1334 (1995) 掲載の研究報告において、白色発光の有機電界発光素子を構成する赤色発光材料として、Nile Red ( $C_{20}H_{18}N_2O_2$ ) をやはり電子輸送層中に含ませて使用している。またPerylene ( $C_{20}H_{12}$ ) 薄膜をダブルヘテロ構造の有機電界発光素子の赤色発光に用いた例が、C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui, S.Saitoにより、Jpn. J. Appl. Phys. 27-2, 1269-1271 (1988) に報告された。さらに、このペリレン誘導体を赤色発光材料に使用した報告がある。例えば、M.Hiramoto, T.Imahigashi, M.Yokoyamaは、N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenedicarboimide薄膜をAu電極の間に挟持して用いている (Appl. Phys. Lett., 64-2, 187-188 (1993))。この他に、T.Katsume, M.Hiramoto, M.Yokoyama は、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子の発光層として、N,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboimide 薄膜をホール注入層と電子輸送層の間に挟持して用いている (Appl. Phys. Lett., 64-19, 2546-2548 (1993))。

【0008】ユーロピウム錯体に関しては、例えば Kido, K.Nagai, Y.Okamoto, T.Skotheim は Chemistry Letters, 1267-1270 (1991) において、tris(theonyltrifluoroacetato) Eu(III) 錯体を poly(methylphenylsilane) 中に含ませて赤色発光が得られたことを報告している。また、J.Kido, H.Hayase, K.Hongawa, K.Nagai, K.\*



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基および置換フェニル基を表し、互いに同一でも異なってもよい。)

【0012】本発明の有機電界発光素子の層構造として、陽極上に、ホール輸送層、発光層および電子輸送層がこの順に積層された有機電界発光層と、陰極とが、この順に順次積層された構造を有するものが例示される。ホール輸送層あるいは電子輸送層が発光層を兼ねる場合には、発光層を独立に設ける必要はない。かかる層構造※50

\*Okuyama は、Appl. Phys.Lett., 65-17, 2124-2126 (1994) において、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子の発光層として、tris(1,3-diphenyl-1,3-propanedino)-(1,10-phenanthroline)Eu(III)錯体を、2-(4-biphenyl)-5-phenyl 1,3,4-oxazol 中に含ませて用いた例を報告している。また、N.Takada, T.Tsutsui, S.Saitoは、Jpn. J. Appl. Phys. 33, Part 2, 6B, L863-L866 (1994) において、tris(theonyltrifluoroacetato)-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) Eu(III) 錯体薄膜をダブルヘテロ構造の有機電界発光素子の発光層として用いた微小光共振器の例を報告している。さらに、T.Sato, M.Fujita, T.Fujii, Y.Hamada は、Jpn. J. Appl. Phys. 34, Part 1, 4A, 1883-1887 (1994) において、tris(theonyltrifluoroacetato)-(1,10-phenanthroline) Eu(III) 錯体を電子輸送層に含ませて赤色発光を得ている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの赤色発光材料はいずれも色純度、輝度および安定性の面で満足すべきレベルには至っていない。本発明はかかる技術背景に鑑み提案するものであり、安定な赤色発光を可能とする有機電界発光材料、およびこれを用いた信頼性の高い有機電界発光素子を提供することをその課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した課題を達成するために提案するものである。すなわち本発明の有機電界発光素子は、陽極および陰極との間に、有機電界発光材料を含む有機電界発光層を挟持した構造を有する有機電界発光素子において、この有機電界発光材料は、テリレン誘導体化合物を含むことを特徴とする。かかるテリレン誘導体化合物としては、下記一般式(1)で示されるものが例示される。

【0011】

【化2】

(1)

※により、安定な赤色発光のエレクトロルミネセンス素子を作製することが可能となる。

【0013】本発明の有機電界発光素子の赤色発光材料として採用するテリレン誘導体化合物は高温で安定な化合物であり、また昇華性であるので、真空蒸着等の手段により容易に成膜することが可能である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子を図面を参照しつつさらに詳しく説明するが、本発明は

これら形態例になんら限定されるものではない。はじめに、本発明の有機電界発光素子をEL素子に適用した素子構成につき、図1(a)～(b)に示す概略断面図を参照して説明する。これらのうち、図1(a)はダブルヘテロ構造の有機電界発光素子、図1(b)はシングルヘテロ構造の有機電界発光素子の素子構成を示す。

【0015】いずれの素子構成においても、符号1はガラス、プラスチック等の透明材料やその他適宜の材料からなる基板である。有機電界発光素子を他の表示素子や駆動回路等と組み合わせて使用する場合には、基板1を共用することができる。符号2は陽極であり、ITO (Indium Tin Oxide)やSnO<sub>2</sub>等の透明導電材料からなる。符号3はホール輸送層であり、ホール輸送材料としては特に限定はされないが、例えば芳香族アミン類、ピラゾリン等既知の物質をいずれも使用できる。陽極2とホール輸送層3との間に、ホール注入効率を改善するために有機物あるいは有機金属化合物からなる薄膜を挿入してもよい。ホール輸送層3は、単層でも良いし、ホール輸送能力を向上するために積層構造としてもよい。ホール輸送層3にテリレン誘導体化合物を用いる場合には、テリレン誘導体化合物単独でも、他のホール輸送材料と併用してもよい。ホール輸送層3が積層構造の場合にはそのうちの少なくとも1層がテリレン誘導体化合物を含有していればよい。

【0016】符号4は発光層である。図1(b)に示すシングルヘテロ構造の場合にはホール輸送層3あるいは電子輸送層5のいずれかが発光層4を兼ねており、発光層4が存在するのは図1(a)に示されるシングルヘテロ構造の場合のみである。テリレン誘導体化合物は、発光層4中に単独に用いてもよいし、電子輸送材料と混合して用いてもよい。発光層4は単層の他に、電子輸送材料からなる薄膜と発光材料と電子輸送材料との混合からなる薄膜との積層構造、あるいは電子輸送材料からなる薄膜と発光材料からなる薄膜との積層構造であってもよい。

【0017】符号5は電子輸送層であり、アルミニウムや亜鉛の金属錯体、芳香族系炭化水素化合物、オキサジアゾール系化合物等が使用できる。テリレン誘導体化合物はこれら電子輸送材料に混合して用いても、あるいは単独で電子輸送材料として用いることも可能である。

【0018】以上のホール輸送層3、発光層4および電子輸送層5は有機電界発光層を構成する主要な構造であるが、これらいずれにもテリレン誘導体化合物を用いることができる。更にホール輸送層3、発光層4および電子輸送層5の他に、発光効率を改善するために、ホールまたは電子の輸送を制御するための薄膜を有機電界発光層の層構成に含ませることも可能である。また発光性能を向上するために、ホール輸送層3、発光層4および電子輸送層5のいずれか一つの層あるいは複数の層に、蛍光材料を含有させてもよい。

【0019】符号6は陰極であり、電極材料としては例えばLi、Mg、Ca等の低仕事関数の活性な金属と、Ag、Al、In等との合金あるいは積層構造を採用することができる。透過型の有機電界発光素子の場合には、この陰極6の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。また陰極6の導電性を補完するために、さらにITOやSnO<sub>2</sub>等の透明導電膜を積層して用いてもよい。符号5は有機電界発光素子の保護あるいは封止のための保護層であり、水蒸気や酸素等の気密性を満たす材料であればプラスチック等の有機材料やSiO<sub>2</sub>等の無機材料を問わずいずれも採用できる。

【0020】図1(a)に示したEL素子においては、陽極2と陰極6の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入されたホールがホール輸送層3を経て、また陰極6から注入された電子が電子輸送層5を経て、それぞれ発光層4に到達する。この結果、発光層4においては電子/ホールの再結合が生じ、ここから所定波長の発光を発生する。図1(b)に示す発光層を省略した層構成の場合には、ホール輸送層3と電子輸送層5の界面から所定波長の発光を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。また陰極6や保護層7が透光性の場合には保護層7側からも観測される。

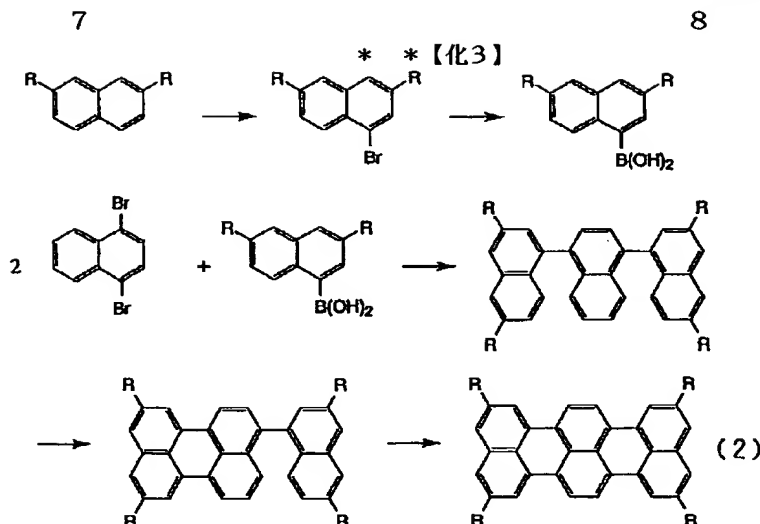
【0021】本発明の発光素子を実際の有機EL素子に適用した具体例を、図2の概略斜視図に示す。図2のEL素子は、ホール輸送層3と、発光層4および電子輸送層5のいずれか少なくとも一方からなる積層体を、陽極2と陰極6との間に配設したものである。陽極2と陰極6は、ともにストライプ状にパターンニングするとともに互いにマトリクス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路8および9により時系列的に信号電圧を印加し、その交叉位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。陽極2と陰極6のストライプ状パターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

#### 【0022】実施例

##### 40 テリレン誘導体化合物の合成

本発明で採用するテリレン誘導体化合物は、例えばKarl-Heinz Koch とKlausMuellen が、Chem.Ber.,124,2091 2100 (1991) に報告した合成方法に準拠して得ることができる。この合成方法の一般ルートは次式(2)に示すように、最終生成物が有する置換基に対応するナフタレンの2,7-置換体を原料として出発し、この原料を臭素化して1-bromo-3,6-置換体とした後、臭素を亜硫酸に変換し、ナフタレンの1,4-dibromo 置換体とカップリングさせ、次にアニオン環化により、最終生成物を得る反応である。

【0023】



【0024】2,5,10,13-tetra-tert-butylterrylene の合成

次に具体例として、2,5,10,13-tetra-tert-butylterrylene の合成方法の詳細を示す。他のテリレン誘導体化合物もこの方法に準じて得ることができる。出発物質の 2,7-di-tert-butyl-naphthalene は、以下に述べる方法により得た。すなわち、ナフタレン200gと tert-butylchloride 480gの混合物に、300mgの塩化アルミニウムを加えた。塩化水素ガスの発生を伴う激しい反応の後、約30分後に反応混合物は固化した。反応を完全に行わせるために、固化した反応混合物をウォーターバス上でさらに3時間加熱し、放冷後反応混合物を室温で8時間放置した。固体状の反応混合物を3.3lの沸騰エタノールに溶解し、210gのチオ尿素を加え、冷却後、濾過して濾液を集めた。次いで、さらに80gのチオ尿素を用いて沸騰エタノール処理、冷却および濾過を繰り返した。溶媒を蒸発除去後、残留物を300mlの蒸留水を用いて粉砕し、クロロホルムにより3回抽出をおこなった。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥後濾過し、溶媒を蒸発させ、125gの目的物の 2,7-di-tert-butyl-naphthalene を得た。収率はナフタレンを基準として34%であった。

【0025】次に1-bromo-3,6-di-tert-butyl-naphthaleneを得るために臭素化をおこなった。33gの 2,7-di-tert-butyl-naphthalene を400gの四塩化炭素に溶解し、300mgの鉄粉を触媒として加えた。22.4mgの臭素を100mlの四塩化炭素に溶解した溶液を、滴下ロートにより1時間かけて室温下に添加し、8時間攪拌して反応させた。反応は暗所でおこなった。0.5M水酸化ナトリウム溶液300mlを加えて混合物を1時間攪拌して水和した。次に有機層を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥後、濾過した。溶媒を蒸発させた後、残留物をメタノールから再結晶して27gの目的物1-bromo-3,6-di-tert-butyl-naphthaleneを得た。収率は80%であった。

※【0026】1-bromo-3,6-di-tert-butyl-naphthaleneの硼素酸化は次のようにおこなった。1-bromo-3,6-di-tert-butyl-naphthalene 25gを乾燥ジエチルエーテルに溶解し、窒素下に-78℃に冷却した。シリンジを通して2.5Mのブチルリチウムのヘキサン溶液38mlを注入し、混合物を1時間攪拌した後、クーリングバスを取り除いた。別の反応容器中にアリールプロマイドを基準にして2.8倍のモル量、すなわち44.2gのトリイソプロポキシボランを乾燥ジエチルエーテルに溶解した溶液250mlを入れ、窒素下で-78℃に冷却した。強力に攪拌しながら、先に調製した有機リチウム化合物を金属製の外套管を用い、1時間かけてゆっくりと添加した。完全に加えた後、混合物を低温で1時間攪拌し、さらに室温で8時間攪拌した。次いで、混合物を2Mの塩酸水溶液300mlで30分間水和した。層分離し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を蒸発させた。残留物を低沸点の石油エーテル100mlに溶解し、10mlの蒸留水を加え、混合物を室温で攪拌した。約12時間後、生成物は無色の結晶として沈殿した。生成物を吸引濾過し、少量の石油エーテルで洗浄後、真空デシケータ中60℃、20 Torrで乾燥した。得られた3,6-di-tert-butyl-1-(dihydroxyboryl)-naphthalene は15gであり、収率は67%であった。融点は270℃で文献値と一致した。

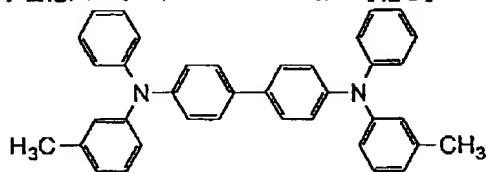
【0027】3,6-di-tert-butyl-1-(dihydroxyboryl)-naphthalene と1,4-dibromonaphthaleneとのカップリング反応はパラジウム触媒を用いておこなった。反応は窒素雰囲気下で暗所でおこなった。3,6-di-tert-butyl-1-(dihydroxyboryl)-naphthalene 1.37gと、340mgのテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を20mlのトルエン中に懸濁させ、次に2Mの炭酸カリウム水溶液10mlを加えた。混合物を強力に攪拌しながら3日間還流した。冷却後、層分離をおこない、水溶層を少量のクロロホルムを用いて繰り返し抽出した。有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥させた

※50

後、エタノールを加えて沈澱させ、2.5gの目的物質 3,3',6,6'-tetra-tert-butyl-1,1':4,1''-ternaphthalene を得た。反応収率は78%であった。目的物質の純度は、展開液に石油エーテルを用いた薄層クロマトグラフィにより、単一物質であることを確認した。この目的物質は、溶液中で紫外線照射により強い青色の蛍光を発した。融点は275℃であり、文献値と一致した。

【0028】3,3',6,6'-tetra-tert-butyl-1,1':4,1''-ternaphthaleneの環化反応は、純アルゴンガス中で湿度が無い状態でおこなった。3,3',6,6'-tetra-tert-butyl-1,1':4,1''-ternaphthalene 2.3gを150mlの乾燥 1,2-dimethoxyethane に溶解した。Schlenk 型反応フラスコを用いることにより、乾燥アルゴン気流中での反応が可能となる。表面酸化を取り除いた金属カリウムを小片に切断したものを1.8g添加した。溶液は真空中で凍結/融解サイクルを繰り返し、 $10^{-3}$  Torrで脱気した。この後、フラスコを封止して反応を真空中でおこなった。混合物は室温で7日間攪拌を継続した。還元は混合物の色で知ることができる。反応の最初の段階では、数時間後に緑色が現れ、ラジカルモノアニオンが生成したことが判る。次の赤色への変化はダイアニオンの生成を表す。反応の終期には、ペリレンダイアニオンの生成により、反応混合物は青紫色もしくは青色となる。残った金属カリウムをアルゴン中で除き、昇華したばかりの塩化カドミウム2.5gを加え、混合物を1日間攪拌した。この混合物をろ過後、固形物をクロロホルムで洗浄した。最終生成物であるテリレン誘導体化合物とともに、2,3',5,6'-tetra-tert-butyl-9-(1'-naphthyl) perylene が得られた。集めた有機物の溶液を濃縮した後、残留物を展開液として石油エーテルを用いて酸化アルミニウムを担体としたクロマトグラフィにより、この2,3',5,6'-tetra-tert-butyl-9-(1'-naphthyl) perylene を分離し、910mgを得た。収率は40%であった。また展開液に徐々にクロロホルムを加えてゆき、石油エーテル/クロロホルム(5:1)の混合物とすることにより、550mgの最終生成物のテリレン誘導体化合物も得た。この目的物は溶液中で非常に強い赤色の蛍光を示した。

【0029】2,3',5,6'-tetra-tert-butyl-(1'-naphthyl) perylene 600mg、無水塩化アルミニウム600mg\*40



(3)

【0032】次いで、ホール輸送層中での発光効率を高めるため、ホール輸送層上に2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline を15nmの厚さに蒸着した。続けて、電子輸送層として、例えば下式(4)に示され※50

\*gと無水塩化銅600mgとを、70mlの2硫化炭素中、窒素気流中で室温で8時間攪拌した。反応の終わりに、暗い緑黒色の沈澱が生成した。溶媒をデカンテーションした後、固体を氷と希薄なアンモニア水溶液を用いて水和した。有機層中に、最終目的物による赤色が認められなくなるまで、懸濁液を繰り返し少量のクロロホルム(30ml)で抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥して有機層をろ過後、溶媒を蒸発させた。残留物を20mlのクロロホルムに溶解し、5gの酸化アルミニウムを加えた。溶媒を蒸発させ、酸化アルミニウムに生成物を担持させた。この後、酸化アルミニウムのカラムクロマトグラフィで精製した。シクロヘキサンを展開液に用いることにより、反応副生成物だけが展開された。窒素下で乾燥させたカラム充填材をクロロホルムで還流することにより、目的とするテリレン誘導体化合物を回収した。溶媒蒸発後、残留物をエタノールから再結晶して、目的化合物200mg(反応収率34%)を得た。融点は370℃であり、文献値と一致した。目的化合物2,5,10,13-tetra-tert-butylterrylene は繰り返し真空昇華をおこなうことにより、更に精製した。

#### 【0030】実施例1

本実施例は、テリレン誘導体化合物をホール輸送層に適用して有機電界発光素子を作製した例である。真空蒸着装置中に、ITOからなる陽極が一表面に形成されたガラス製の基板を、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、複数個の2.0mm×2.0mmの開口部を有する金属マスクを基板に近接して配置し、抵抗加熱法により $10^{-4}$ Pa以下の真空中で、例えば下式(3)に示すN,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (以下TPDと略記する)と、先に合成した2,5,10,13-tetra-tert-butylterrylene とを、別々の蒸発ポートから蒸発させて、陽極上に2種類のホール輸送材料の混合膜からなるホール輸送層を形成した。蒸着レートは2個の水晶振動子による膜厚モニタにより個々に制御し、ホール輸送層中のテリレン誘導体化合物の比率を制御した。ホール輸送層全体としての蒸着レートは0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は50nmとした。

#### 【0031】

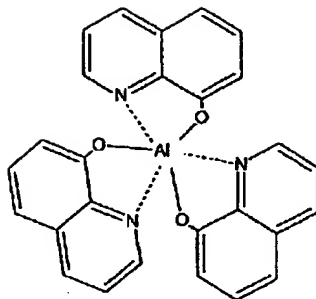
#### 【化4】

※tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (以下Alqと略記する)を50nmの厚さに蒸着した。これらの層はいずれも水晶振動子による膜厚モニタにより蒸着レートを0.2~0.4nm/secの間に制御した。



【0033】

\* \* 【化5】



(4)

【0034】陰極材料としてはアルミニウムを採用し、これも蒸着により200nmの厚さに形成し、実施例1による有機電界発光素子の基本形を作製した。

#### 【0035】発光特性の評価

このように作製した実施例1の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定をおこなった結果、図3に示す580nmに発光極大を有するスペクトルを得、発光がテリレン誘導体化合物によるものであることを確認した。分光測定は、大塚電子製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧15Vで1000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得られた。この発光は安定であり、観測時間中に輝度が著しく減衰することはなかった。

#### 【0036】実施例2

本実施例は、電子輸送層中に本発明のテリレン誘導体化合物を含有させ、有機電界発光素子を作製した例である。真空蒸着装置中に、ITOからなる陽極が一面に形成されたガラス製の基板を、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口部を有する金属マスクを基板に近接して配置し、抵抗加熱法により10<sup>-4</sup>Pa以下の真空下で、一例としてTPDを蒸発ボートから蒸発させて、陽極上にホール輸送層を形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は50nmとした。

【0037】次いで、電子輸送材料としてAlqを使用し、Alqと先に合成した2,5,10,13-tetra-tert-butylterryleneとを、別々の蒸発ボートから蒸発させて、電子輸送層を形成した。蒸着レートは2個の水晶振動子による膜厚モニタにより個々に制御し、電子輸送層中のテリレン誘導体化合物の比率を制御した。電子輸送層全体としての蒸着レートは0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は50nmとした。陰極材料としてはアルミニウムを採用し、これも蒸着により200nmの厚さに形成し、実施例2による有機電界発光素子の基本形を作製した。

#### ※【0038】発光特性の評価

このように作製した実施例2の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定をおこなった結果、図3に示す580nm付近に発光極大を有するスペクトルを得、発光がテリレン誘導体化合物によるものであることを確認した。赤色の発光強度は、電子輸送層中のテリレン誘導体化合物の濃度に依存し、Alqに対するテリレン誘導体化合物の濃度が0.1~2.0mol%、望ましくは0.2~1.0mol%の範囲の時に最大となった。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧12Vで800cd/m<sup>2</sup>の輝度を得られた。この発光は安定であり、観測時間中に輝度が著しく減衰することはなかった。

#### 【0039】実施例3

本実施例は、電子輸送層材料そのものとして本発明のテリレン誘導体化合物を用い、有機電界発光素子を作製した例である。真空蒸着装置中に、ITOからなる陽極が一面に形成されたガラス製の基板を、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口部を有する金属マスクを基板に近接して配置し、抵抗加熱法により10<sup>-4</sup>Pa以下の真空下で、一例としてTPDを蒸発ボートから蒸発させて、陽極上にホール輸送層を形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は50nmとした。

【0040】次いで、電子輸送材料として先に合成した2,5,10,13-tetra-tert-butylterryleneを採用し、電子輸送層兼発光層を蒸着により形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより制御し、0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は20nmとした。陰極材料としてはアルミニウムを採用し、これも蒸着により200nmの厚さに形成し、実施例3による有機電界発光素子の基本形を作製した。

#### 【0041】発光特性の評価

このように作製した実施例3の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定をおこなった結果、図3に示す

580nm付近に発光極大を有するスペクトルを得、発光がテリレン誘導体化合物によるものであることを確認した。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧20Vで420cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。本実施例において、前実施例2よりも電子輸送層の膜厚が薄いにもかかわらず、高印加電圧で輝度が小さいのは、テリレン誘導体化合物の電子輸送性能そのものはAlqより小さいためと考えられる。この発光は安定であり、観測時間中に輝度が著しく減衰することはない。

#### 【0042】実施例4

本実施例は、実施例2に準じて電子輸送層中に本発明のテリレン誘導体化合物を含有させ、さらにAlqのみの補助層と組み合わせて有機電界発光素子を作製した例である。真空蒸着装置中に、ITOからなる陽極が一表面に形成されたガラス製の基板を、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口部を有する金属マスクを基板に近接して配置し、抵抗加熱法により10<sup>-4</sup>Pa以下の真空下で、一例としてTPDを蒸発ポートから蒸発させて、陽極上にホール輸送層を形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は50nmとした。

【0043】次いで、電子輸送材料としてAlqを使用し、Alqと先に合成した2,5,10,13-tetra-tert-butylterryleneとを、別々の蒸発ポートから蒸発させて、電子輸送層を形成した。蒸着レートは2個の水晶振動子による膜厚モニタにより個々に制御し、電子輸送層中のテリレン誘導体化合物の比率を制御した。最初にAlqのみの層を10nm形成した後、Alqと本発明のテリレン誘導体化合物を共蒸着した。共蒸着層の厚さは5~40nm、望ましくは10~30nmとした。いずれの層も、蒸着レートは0.2~0.4nm/secの間に制御した。

【0044】さらに本実施例においては、この電子輸送層上にAlq単体の補助層を形成した。蒸着レートは電子輸送層の蒸着レートと同じ0.2~0.4nm/secの間に制御した。膜厚はこの補助層と先の電子輸送層との合計が50nmとなるようにした。陰極材料としてはアルミニウムを採用し、これも蒸着により200nmの厚さに形成し、実施例4による有機電界発光素子の基本形を作製した。

#### 【0045】発光特性の評価

このように作製した実施例4の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定をおこなった結果、図3に示す580nm付近に発光極大を有するスペクトルを得、発光がテリレン誘導体化合物によるものであることを確認した。赤色の発光強度は、電子輸送層中のテリレン誘導

体化合物の濃度に依存し、実施例2の有機電界発光素子と同様にAlqに対するテリレン誘導体化合物の濃度が0.1~2.0mol%、望ましくは0.2~1.0mol%の範囲の時に最大となった。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧12Vで1000cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。実施例2より輝度が向上したのは、ホールと電子の最適な再結合領域が本実施例の範囲内にあり、励起状態のAlqからテリレン誘導体化合物へのエネルギー移動が効率よく達成されたためと考えられる。この発光は安定であり、観測時間中に輝度が著しく減衰することはない。

#### 【0046】実施例5

本実施例は、発光層に本発明のテリレン誘導体化合物を用い、有機電界発光素子を作製した例である。真空蒸着装置中に、ITOからなる陽極が一表面に形成されたガラス製の基板を、蒸着源の上方25cmの位置にセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口部を有する金属マスクを基板に近接して配置し、抵抗加熱法により10<sup>-4</sup>Pa以下の真空下で、一例としてTPDを蒸発ポートから蒸発させて、陽極上にホール輸送層を形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は50nmとした。

【0047】このホール輸送層上に、先に合成した2,5,10,13-tetra-tert-butylterryleneからなる発光層を蒸着により形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより制御し、0.2~0.4nm/secの間に制御し、膜厚は10nmとした。

【0048】次いで、電子輸送層としてAlqを50nmの厚さに蒸着により形成した。蒸着レートは水晶振動子による膜厚モニタにより制御し、0.2~0.4nm/secの間に制御した。陰極材料としてはアルミニウムを採用し、これも蒸着により200nmの厚さに形成し、実施例5による有機電界発光素子の基本形を作製した。

#### 【0049】発光特性の評価

このように作製した実施例5の有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定をおこなった結果、図3に示す580nm付近に発光極大を有するスペクトルを得、発光がテリレン誘導体化合物によるものであることを確認した。印加電圧を漸増し、輝度計により輝度の測定をおこなったところ、印加電圧12Vで800cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。発光は安定であり、観測時間中に輝度が著しく減衰することはない。

【0050】以上本発明の有機電界発光素子について5種の実施例により詳細な説明を加えたが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。例えば、テリレン誘導体化合物として実施例にあげた2,5,10,13-tetra-tert-butylterryleneの他に、先に挙げた

15

各種置換基を有する化合物を採用してよい。またこのテリレン誘導体化合物に、他の赤色発光の発光材料を併用してもよい。また有機電界発光層の層構成や電極構造も、従来既知の構造はいずれも採用できる。

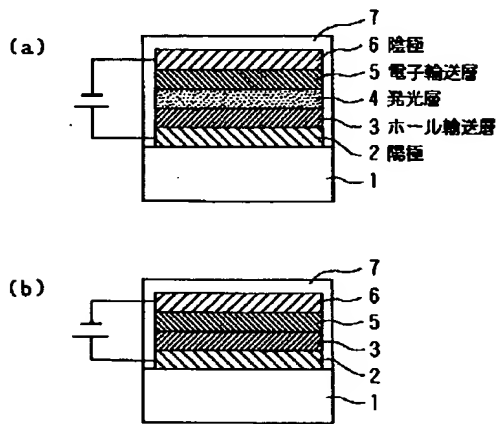
【0051】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば安定な赤色発光の有機電界発光素子を提供することが可能となる。

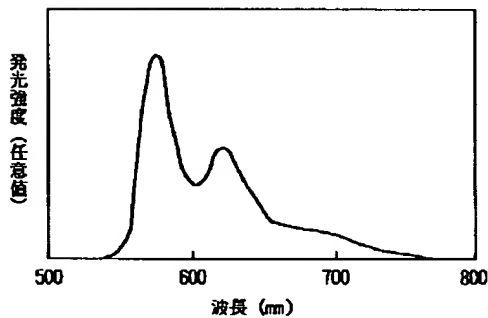
【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子を、EL素子に適用した素子 10

【図1】



【図3】



16

構成を示す概略断面図である。

【図2】有機電界発光素子を、実際のEL素子に適用した素子構成を示す概略斜視図である。

【図3】実施例1の有機電界発光素子の発光スペクトルである。

【符号の説明】

1…基板、2…陽極、3…ホール輸送層、4…発光層、5…電子輸送層、6…陰極、7…保護層、8、9…制御回路

【図2】

